

燃煤电厂 烟气脱硝催化剂

胡将军 李丽 著

RANMEI DIANCHANG
YANQI TUOXIAO CUIHUAJI



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

014009747

X773.01
03

燃煤电厂 烟气脱硝催化剂

RANMEI DIANCHANG
YANQI TUOXIAO CUIHUALI

胡将军 李丽 著



X773.01
03



北航

C1695972



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

我国以煤为主的能源结构导致氮氧化物排放总量居高不下。随着“火电厂氮氧化物防治技术政策”的颁布及 GB 13223—2010《火电厂大气污染物排放标准》的修订,控制燃煤电厂氮氧化物的排放已成为电力工业“十二五”环境保护工作的重中之重。

本书系统地介绍了燃煤电厂烟气脱硝催化剂,主要包括燃烧锅炉 NO_x 的排放现状与控制、燃煤锅炉 NO_x 控制技术、选择性催化还原烟气脱硝技术、烟气脱硝催化剂、催化剂失效与再生、烟气脱硝系统的运行与维护管理。

本书可供火电厂生产、设计与管理工作的人员以及有关科研人员参考,也可供相关专业的院校师生学习使用。

图书在版编目(CIP)数据

燃煤电厂烟气脱硝催化剂/胡将军,李丽著. —北京:中国
电力出版社,2014.1

ISBN 978-7-5123-4151-7

I. ①燃… II. ①胡… ②李… III. ①燃煤发电厂-烟气-脱
硝-催化剂 IV. ①X773.017

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 043498 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2014 年 1 月第一版 2014 年 1 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 10 印张 230 千字

印数 0001—3000 册 定价 40.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

我国以煤为主的能源结构导致氮氧化物排放总量居高不下。“十一五”期间，氮氧化物排放的快速增长使得我国酸雨污染由硫酸型向硫酸和硝酸复合型转变，硝酸根离子在酸雨中所占的比例从20世纪80年代的1/10逐步上升到近年来的1/3，加剧了复合型大气污染的形成，部分抵消了二氧化硫减排的巨大努力。氮氧化物跨国界的“长距离输送”，增加了我国控制氮氧化物排放的压力。随着“火电厂氮氧化物防治技术政策”的颁布及GB 13223—2010《火电厂大气污染物排放标准》的修订，控制燃煤电厂氮氧化物的排放已成为电力工业“十二五”环境保护工作的重中之重。

目前在氮氧化物控制方面，一是我国与发达国家相比尚有一定的差距。截止到2010年底，我国燃煤电厂投入商业运营的烟气脱硝机组容量接近7500万kW，占煤电机组的容量为11.5%；而美国2004年烟气脱硝机组容量为1.5亿kW，占煤电机组的容量为45%左右；氮氧化物的排放绩效（单位千瓦的排放量）是美国的1.78倍。二是我国政府已以立法的形式对控制氮氧化物的排放提出更严格的要求。先后修订了“大气污染防治法”和“火电厂大气污染物排放标准”（GB 13223），出台了“火电厂氮氧化物防治技术政策”（环发〔2010〕10号），“关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见”（国办发〔2010〕33号）等，明确要求新建燃煤机组和位于重点城市和区域的燃煤机组必须建设烟气脱硝设施，并按重点地区和非重点地区规定了100~400mg/m³的NO_x排放限值。三是火电厂在“十二五”期间，将掀起建设烟气脱硝设施的高潮。电力工业在“十二五”规划中，明确提出到2015年，氮氧化物排放总量较2010年下降8%，排放绩效下降35%左右的目标。环保部正在制定的“十二五”规划中，对电力工业提出了更为严格的控制要求。

为此，编写了《燃煤电厂烟气脱硝催化剂》一书，旨在进一步提高从事火电厂烟气脱硝的技术人员、管理人员、运行及维护人员的技术水平，加强脱硝设施的建设和运营能力，提高脱硝设施的健康水平、运行状态和对氮氧化物的控制水平，确保“十二五”期间火电厂氮氧化物的达标排放和总量控制目标的实现。

衷心希望通过本书，能为广大从事燃煤电厂烟气脱硝控制、其他工业废气氮氧化物治理、科研院所等部门的技术人员，从事高等教育的老师和学生，提供实用性和参考价值较强的知识，共同为我国脱硝产业的健康发展作出应有的贡献！

限于作者水平和经验，书中难免有疏漏和不当之处，敬请读者指正。

编者

2013.5

前言

第一章 燃烧锅炉 NO_x 的排放现状与控制	1
第一节 NO _x 污染及危害	1
第二节 氮氧化物排放控制标准	7
第三节 氮氧化物控制技术	11
参考文献	14
第二章 燃煤锅炉 NO_x 控制技术	16
第一节 低氮燃烧技术	16
第二节 选择性催化还原法烟气脱硝技术	20
第三节 选择性非催化还原烟气脱硝技术	24
第四节 烟气脱硝技术比较分析	28
参考文献	31
第三章 选择性催化还原烟气脱硝技术	33
第一节 选择性催化还原烟气脱硝技术简介	33
第二节 选择性催化还原烟气脱硝技术的原理	35
第三节 SCR 工艺流程及系统	38
参考文献	60
第四章 烟气脱硝催化剂	62
第一节 催化剂原理	62
第二节 催化剂载体	68
第三节 催化剂制备及性能测试	75
第四节 催化剂性能表征	91
参考文献	98
第五章 催化剂失效与再生	101
第一节 脱硝催化剂失活机理	101
第二节 影响催化剂活性的因素	113
第三节 失活催化剂检验	115
第四节 失效催化剂再生机理	125
第五节 失效催化剂再生工艺	128

参考文献.....	131
第六章 烟气脱硝系统的运行与维护管理	132
第一节 烟气脱硝设备的系统维护.....	132
第二节 烟气脱硝系统的优化运行.....	139
第三节 SCR 脱硝系统性能实验	145
参考文献.....	153

燃烧锅炉 NO_x 的排放现状与控制

第一节 NO_x 污染及危害

一、 NO_x 的危害

经济建设的高速发展带来了能源消耗加速、环境污染加剧等一系列的问题，大气污染的状况也随着工业的发展日趋严峻，严重破坏生态环境，危害人们的身体健康。大气污染物的种类很多，其中氮氧化物 (NO_x) 是最主要的大气污染物之一，主要来源于燃煤火力发电厂、各种工业及民用锅炉和汽车尾气。

NO_x 能溶解在雨水中会形成 HNO_3 、 HNO_2 ，是酸雨物质的主要来源；在太阳光的作用下 NO_x 与碳氢化合物会产生光化学反应，形成光化学烟雾，从而造成更为严重的大气污染问题。20 世纪 70 年代以来， NO_x 的污染问题日益严重，特别是近 20 年来， NO_x 的排放量越来越多，产生的大气污染也越来越严重，给人体健康和生态环境造成非常大的危害，影响社会经济的可持续发展。

(一) 对人体的危害

存在于大气中的氮氧化合物 (NO_x) 包括：一氧化二氮 (N_2O)、一氧化氮 (NO)、三氧化二氮 (N_2O_3)、二氧化氮 (NO_2)、四氧化二氮 (N_2O_4)、五氧化二氮 (N_2O_5) 等，其中最主要的是 NO 和 NO_2 。 NO_x 对人的眼睛和上呼吸道黏膜刺激性不大，主要是通过侵入呼吸道深部的细支气管及肺泡造成危害，当 NO_x 进入肺泡后，因肺泡表面湿度大，约有 80% 阻留在肺泡内，一部分变为 N_2O_4 ， N_2O_4 与 NO_2 均能与呼吸道黏膜上的水分反应生成 HNO_3 和 HNO_2 ，对肺部组织产生强烈的刺激及腐蚀作用，从而增加了毛细血管肺泡壁的通透性，进而引起肺水肿，亚硝酸盐进入人体血液后还有可能引起血管扩张，血压下降，还会与血红蛋白反应生成高铁血红蛋白，导致组织缺氧，高浓度的 NO 同样也可以使血液中的氧和血红蛋白变为高铁血红蛋白，引起组织缺氧。因此，在一般情况下当大气中 NO_x 以 NO_2 为主时，对肺部的损害比较明显，严重还可能会出现肺水肿等病变，当 NO 浓度较高时，主要形成高铁血红蛋白，出现高铁血红蛋白症及中枢神经损害症状。

根据统计，人们 80% 以上的时间是生活在室内的，厨房燃气高温燃烧后生成的气体污染物主要有 CO 和 NO_x ， NO_x 通过呼吸进入人们的身体中，对呼吸道和肺部造成刺激性危害，腐蚀心、肝、肾等器官，引起急性中毒或慢性中毒，如果是长期作用还有可能产生致癌作用。

(二) 对环境的危害

1. 直接危害

一般情况下大气中的 NO_x 不太高，因此不会对植物产生急性伤害。

NO_x 对植物的危害主要是抑制植物生长的慢性伤害，通过植物的气孔进入植物体内。其症状表现为产生叶斑，在叶脉间或叶边缘出现形状不很规则的水渍斑，慢慢干枯变成灰色、黄色或黄褐色斑点，逐步扩展到整个叶片，最后整个叶片坏死。一些植物对 NO_x 比较敏感，如扁豆、番茄、莴苣、芥菜、烟草、向日葵等；而柑橘、黑麦等植物对 NO_x 具有抗性。

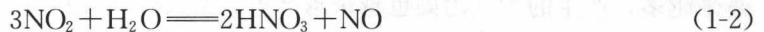
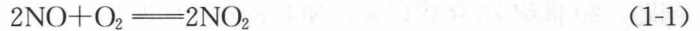
另外，排入大气的 NO_x 通过干沉降和湿沉降到地面，引起土壤酸化，造成土壤板结，降低了土壤的透气性和渗水性，破坏了土壤生态系统的平衡，影响作物的生长，导致农作物生长缓慢，从而减产。

2. 间接危害

排入大气的 NO_x 会发生一系列化学反应，一是 NO 经过直接或间接氧化生成 NO_2 ，溶解在雨水中产生酸雨；二是大气中如果存在 CH 化合物等污染物时， NO_x 和 CH 有太阳光的照射下，则会发生光化学反应，产生光化学烟雾。

(1) 酸雨。

NO 和 NO_2 在大气中发生化学反应主要有



烟气中的 NO_x 进入大气后， NO 氧化生成 NO_2 ，与水蒸气相遇生成 HNO_3 和 HNO_2 ，随雨、雪落到地面就成了酸雨，酸雨对环境具有非常严重的危害。

美国对酸雨进行的长期监测结果表明，酸雨中硫酸根离子约 60%，硝酸根离子约 32%，氯离子约 6%，其余的是碳酸根和少量的有机酸，说明大气中的主要污染物是 SO_2 和 NO_x ，据统计，全球每年排放的 SO_2 约 1 亿 t， NO_2 约 5000 万 t，且主要是人类生产和生活过程中产生的^[1]。我国的监测结果表明，雨水中的 NO_3^- 离子的含量逐年增大，表明 NO_x 的污染越来越严重。

目前，全球已形成了三个北美酸雨区，一个是以德、法、英等国为中心的西欧酸雨区，包括欧洲大半部分；另一个是包括美国和加拿大。这两大酸雨区总面积约 1000 多万 km^2 ，雨水的 pH 值小于 5.0，有时甚至小于 4.0。还有一个是我国西南、华南酸雨区，包括四川、重庆、贵州、广东、广西、湖南、湖北、江西、浙江、江苏和青岛等省市部分地区，面积达 200 多万 km^2 。我国西南、华南酸雨区面积扩大之快、降水酸化率之高，在世界上都是罕见的。

酸雨严重危害土壤、水体、森林、建筑、名胜古迹等人文景观，不仅造成重大经济损失，更危及人类生存和发展。酸雨使土壤酸化，肥力降低，有毒物质更毒害作物根系，杀死根毛，导致发育不良或死亡。酸雨还会杀死水体中的浮游生物，减少鱼类食物来源，破坏水生生态系统；酸雨污染河流、湖泊和地下水，溶解土壤中的重金属，直接或间接危害人体健康；酸雨对森林的危害更不容忽视，酸雨淋洗植物表面，直接伤害或通过土壤间接伤害植物，促使森林衰亡。酸雨对金属、石料、水泥、木材等建筑材料均有很强

的腐蚀作用,损坏电线、铁轨、桥梁、房屋等。在酸雨区,酸雨造成的破坏更是触目惊心,如瑞典很多湖泊遭到酸雨危害成为无鱼湖。美国和加拿大许多湖泊成为死水,鱼类、浮游生物,甚至水草和藻类均大量死亡。北美酸雨区已发现酸雨造成大片森林枯死。德、法、瑞典、丹麦等国已有大片森林正在衰亡,我国四川省、广西壮族自治区等也有大量的森林在加速衰亡。世界上许多古建筑和石雕艺术品遭酸雨腐蚀而严重损坏,如加拿大的议会大厦等。我国四川乐山大佛、北京卢沟桥的石狮和附近的石碑、五塔寺的金刚宝塔等均遭酸雨浸蚀而严重损坏。

(2) 光化学烟雾。

大气中的 NO_x 和碳氢化合物 (HC) 在太阳紫外光照射下会发生一系列光化学反应,生成二次污染物,这种在阳光照射下产生的烟雾,称为光化学烟雾^[2]。

通过模拟光化学烟雾形成过程,其反应主要有以下过程:

1) NO₂ 在阳光下的光解,生成 HO、O 等自由基,这是光化学烟雾形成的起始反应。

2) 碳氢化合物与光解反应生成的 HO、O 等自由基和臭氧反应,生成醛、酮、醇、酸等产物以及重要的中间产物 RO₂、HO₂、RCO 等活性自由基。

3) 过氧自由基将 NO 氧化为 NO₂,生成 O₃ 和过氧乙酰基硝酸酯 (PAN) 等物质。

NO_x 光化学反应中生成的二次污染物主要有臭氧、醛、酮、醇、过氧乙酰基硝酸酯 (PAN) 等,这些物质统称为光化学氧化剂,并以臭氧为代表。因此,臭氧浓度的升高是光化学烟雾产生的标志。

光化学烟雾的形成及其所产生的二次污染物的浓度,除与大气中污染物种类和浓度有关以外,还受太阳光辐射强度、气象条件、地理环境等因素的影响,其中太阳辐射强度是一个主要条件,取决于太阳的高度角,即太阳辐射线与地面所成的夹角、大气透明度等,还与当地的纬度、海拔、季节、天气和大气污染状况等条件有关。研究表明,在地球低纬度地区 60N (北纬) ~ 60S (南纬) 之间都可能发生光化学烟雾,主要是因为这个区域太阳光辐射较强,而且主要发生在阳光辐射强烈的夏、秋季节。

光化学烟雾具有周期性变化规律,白天太阳光照射强烈,产生光化学烟雾,傍晚太阳落山以后,没有太阳光的照射,光化学反应停止,白天产生的光化学烟雾消失。对大气中大气污染物进行实测表明,大气中产生的一次污染物 CH 和 NO 在早晨交通高峰时段浓度最大,此时太阳照射逐渐强烈,在太阳光的照射下,NO 被光解生成 HO、O 等自由基,浓度逐渐降低,NO₂ 浓度逐渐增大,然后产生 O₃、醛类、PAN 等二次污染物,二次污染物的浓度也逐渐增大,随着太阳光的增强达到最大值。一般情况下,大气中二次污染物的峰值要比 NO 峰值的出现时间要晚 4~5h。由于城市市区机动车多,NO_x 的浓度较大,产生的光化学氧化剂浓度高于乡村。但近年来研究发现许多乡村地区光化学氧化剂的浓度增高,有时甚至超过了城市,这主要是因为光化学氧化剂的生成不仅包括光化学氧化过程,而且还包括一次污染物的扩散输送过程,是两个过程复合的结果。因此,光化学烟雾的污染不光是城市的问题,而且是区域性大气污染问题。短距离输送使在污染源的下风向出现 O₃ 的最大浓度,而中等尺度输送可使臭氧扩散到污染源下风向的百公里以上,甚至在特殊气象条件下可传输几百公里。

光化学烟雾产生的二次污染物成分是非常复杂的,其中,对人体健康、动物、植物和材

料危害最大的是臭氧、PAN 和丙烯醛、甲醛等二次污染物。这些污染物刺激人和动物的眼睛，会引起头痛、呼吸困难、慢性呼吸道疾病和肺功能异常等情形。臭氧通过植物呼吸作用进入植物体内，使植物受到的损害，开始时植物表皮褪色，呈现蜡质状，随后植物色素发生变化，叶片上出现红褐色斑点，慢慢枯黄、落叶。PAN 使叶子背面呈银灰色或古铜色，影响生长，降低对病虫害的抵抗力。臭氧、PAN 等二次污染物还会加速橡胶制品的老化、脆裂，使油漆涂料褪色，并损害纺织纤维和塑料制品等。

20 世纪 40 年代，美国加利福尼亚州洛杉矶市首先发现了光化学烟雾。1951 年 A. J. 哈根最先提出臭氧 (O_3) 是 NO_x 、碳氢化合物等一次污染物在太阳光照射下通过化学反应生成的。以后 F. W. 温特发现臭氧与不饱和烃（如汽车废气中的烃类）化学反应的产物跟洛杉矶烟雾有相同的伤害效应。此后，在北美、日本、澳大利亚和欧洲部分地区也先后发生过光化学烟雾污染事件。

二、氮氧化物排放现状

(一) 氮氧化物的产生

1. 燃烧过程

煤炭燃烧过程中产生的 NO_x 主要是一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO_2)，此外，还有少量的氧化二氮 (N_2O) 产生，统称为 NO_x 。和燃烧过程中 SO_2 的生成主要取决于燃料的含硫量不一样， NO_x 的产生量与燃烧方式特别是燃烧温度和过剩空气系数等燃烧条件有关。一般情况下，煤炭燃烧过程中产生的 NO_x 中，主要是 NO，其含量占 NO_x 产生量的 95%， NO_2 占 5% 左右，而 N_2O 很少。

助燃空气中的氮气，以氮氮三键 ($N\equiv N$) 的形式存在，其化学键能为 945kJ/mol，在一般情况下相当稳定；燃料中的氮则以碳氮三键 ($C\equiv N$) 和碳氮单键 ($N-C$) 的形式存在，其化学键能分别为 791 kJ/mol 和 450kJ/mol，燃料受热时，燃料中的氮比较容易分离释放出来。由于氮的化学键能不同，在煤燃烧过程中，生成 NO_x 的途径有 3 个，分别是热力型 NO_x 、燃料型 NO_x 和快速型 NO_x 。

(1) 热力型 NO_x 的生成机理。

热力型 NO_x (Thermal NO_x) 是燃烧时空气中的 N_2 在高温条件下与 O_2 反应而生成的 NO_x ，包括 NO 和 NO_2 ，主要是 NO，热力型 NO_x 是由氧原子自由基所引发的链式反应，即



总反应式是



(2) 燃料型 NO_x 的生成机理。

燃料型 NO_x (Fuel NO_x) 是燃料中含氮化合物在燃烧过程中热分解后氧化生成的 NO_x 。煤炭中氮的含量一般为 0.5%~2.5%，以氮—碳的形式结合成氮的环状或链状化合物。煤中 C—N 键结合能较小，高温条件很容易分出来。氧首先破坏 C—N 键与氮原子

生成 NO。事实上,当燃料中氮的含量超过 0.1% 时,所生成的 NO_x 在烟气中的浓度将会超过 130×10^{-6} (v/v)。煤燃烧时 75%~90% 的 NO_x 是燃料型 NO_x。因此,燃料型 NO_x 是煤炭燃烧过程中产生的 NO_x 的主要来源。

(3) 快速型 NO_x 的生成机理。

快速型 NO_x (Prompt NO_x), 是燃料燃烧时空气中的 N₂ 与燃料中的碳氢离子团 (如 CH 等) 反应生成的 NO_x。

快速型 NO_x 是 1971 年费尼莫尔 (Fenimore) 在实验中发现的,即在化石燃料燃烧过程中,在燃料过浓时,在高温反应区附近会快速生成 NO_x。快速型 NO_x 和热力型及燃料型 NO_x 均不相同,是燃料燃烧时产生的烃等撞击燃烧空气中的 N₂ 分子而生成 CN 和 HCN,然后 HCN 等再被氧化成 NO_x。实验表明,如过剩空气系数为 0.7~0.8 时预混天然气进行燃烧,所生成的几乎全部是快速型 NO_x。对燃烧过程测量发现,生成的 NO_x 不是在火焰的外部,而在火焰的内部。

实验研究表明,快速型 NO_x 与温度的关系不大。一般情况下,不含氮的碳氢燃料在较低温度燃烧时,快速型 NO_x 所占的比例才较高。当燃烧温度超过 1500℃ 时,热力型 NO_x 是主要来源。对一般燃烧设备而言,快速型 NO_x 与热力型和燃料型 NO_x 相比,其生成量要少得多,一般只有 NO_x 生成总量的 5%。

2. 汽车尾气

除火力发电厂外,移动源产生的 NO_x 排放量也非常大^[3]。资料显示,移动源所排放的 NO_x 约占各种人为污染源 NO_x 排放总量的 30% 左右,汽车是移动源排放的主要来源,而且其排放点主要集中在城市区域。随着经济的快速发展,汽车工业取得了飞速发展,汽车越来越多,汽车在给人们带来方便的同时,也造成了严重的大气污染。汽车排放的主要污染物包括一氧化碳 (CO)、碳氢化合物 (HC)、氮氧化物 (NO_x, 主要是 NO)、硫氧化物 (SO_x) 和细粒子等,其中的 NO 在进入空气后会很快被氧化成 NO₂、N₂O₃。

据统计,城市大气中 87% 的 HC、61% 的 CO、87.6% 的 NO_x 来自汽车尾气排放,可见汽车对城市的污染更加严重。据机动车排污监控中心估算结果表明,我国移动源排放的 NO_x 中 65% 以上是柴油车排放的。

汽车尾气中 NO_x 的生成与燃料的扩散、混合浓度分布、火焰温度分布及热的传导等一系列因素有关,反应机理非常复杂。

3. 其他产生过程

(1) 工业生产。

工业生产过程排放 NO_x 包括城市和农村的工业企业燃烧煤、油、生物质作为动力而燃烧产生的量的总和。因为经济发展和生产的需要,工业生产所消耗的能源仍然维持在一个较高的水平^[4],所以工业企业生产过程产生和排放的氮氧化物总量比较大。

(2) 居民生活。

广大农村,尤其是中、西部地区,秸秆、薪材仍被作为炊事、取暖的生活燃料,炉灶内燃烧时热效率极低,没有任何控制设施,产生氮氧化物较大。另外,在农村、小城镇和大城市的郊区居民炊事和采暖普遍使用煤炭作能源,也没有任何 NO_x 控制措施,虽然单个炉灶排放量很小,但其数量庞大,排放总量不容小视。虽然现在已大部分使用了蜂窝煤,但其排

放量还是较高的。

(3) 生物质燃烧。

生物质是农业生产的副产品，在我国占一次能源总量的 33%，仅次于煤炭。在收获季节时，特别是在农村地区，常有大量的秸秆被焚烧在农田中，产生大量 NO_x 。

(二) 我国的排放现状

从 20 世纪 80 年代改革开放以来，我国社会经济迅速发展，能源消耗量快速增长，随之而来的是大气污染物的排放量急剧增加，其中 NO_x 排放总量由 1980 年的 468 万 t 增加到 2000 年的 1177 万 t，年均增加率为 4.6%，到 2004 年又增加到 1600 万 t，年均增长率达到 10.6%。到 2011 年又增至 2404.3 万 t，比 2010 年上升 5.74%。随着中国国民经济的持续稳定增长和人民物质文化生活的不断提高，未来 20 年中国能源消耗将持续增长， NO_x 排放量也会保持进一步增长的趋势，如果不采取进一步的控制措施，到 2020 年和 2030 年，全国能源消费导致的 NO_x 排放总量将分别达到 2363 万~2914 万 t 和 3154 万~4296 万 t，预计 2020 年前后我国将超过美国成为世界第一大 NO_x 排放国，如此巨大的 NO_x 排放量将会严重危害公众健康和生态环境，带来灾难性的后果^[5]。

我国在估算 SO_2 、温室气体排放的同时，也对全国 NO_x 排放总量作了初步估算，但对 NO_x 排放测试和分析比较还不是非常详细、可靠，对燃煤电厂锅炉 NO_x 排放的监测比较深入，但缺少对全国 NO_x 总体排放现状和趋势的全面、准确和系统的分析，为摸清底数，提出国家控制对策，目前需要在这方面进行深入研究。

NO_x 产生过程、排放和污染特性比 SO_2 复杂得多，就 NO_x 的排放而言，其产生过程、排放特性受到多种因素影响，如炉型、燃烧工况、燃料和工艺等， NO_x 在燃烧过程中的来源主要有热力型和燃料型两种，两者的重要性视燃烧温度而定。如在温度为 1600℃ 以上时，热力型 NO_x 成倍增加，由于空气中的 N_2 参与了形成 NO_x 的反应，因此对 NO_x 排放的计算不能与 SO_2 生成量计算那样简单地根据物料平衡进行，而需要根据典型燃烧设备、移动源和工业部门排放设备的测试分析结果进行估算。

就 NO_x 的污染而言，大气氮氧化物 (NO_x) 和挥发性有机物 (VOC) 达到一定浓度后，在太阳光照射下 VOC 和 NO_x 经过一系列复杂的光化学反应，有可能产生以高浓度 O_3 和细颗粒物为特征的光化学烟雾，氮氧化物排入大气以后，会被快速氧化成硝酸 (HNO_3)，进而生成硝酸盐，硝酸盐细颗粒物可输送上千千米，因此，确定 NO_x 的污染和沉降量都远较 SO_2 困难，必须同时考虑其大气反应和传输特性。

火电行业 NO_x 排放量巨大，迫切需要进行控制。据中国环保产业协会组织的《中国火电厂氮氧化物排放控制技术研究报告》的统计分析，2007 年火电厂排放的 NO_x 总量已增至 840 万 t，比 2003 年的 597.3 万 t 增加了近 40.6%，约占全国氮氧化物排放量的 35%~40%。2007 年我国单位发电量的 NO_x 排放水平为 3.1g/kWh，高于美国、日本、英国、德国等发达国家 1999 年的单位发电量排放水平。据专家预测，随着国民经济发展、人口增长和城市化进程的加快，中国 NO_x 排放量将继续增长。若不进行 NO_x 控制， NO_x 排放量在 2020 年将达到 3000 万 t，给我国大气环境带来巨大的威胁，鉴于 NO_x 对大气环境的不利影响以及目前火电厂 NO_x 排放控制的严峻形势，国家提出在“十二五”控制 NO_x 排放的规划和要求，以及 2010 年初环境保护部颁布的技术政策，是非常及时和必要的。据《中国火电

厂氮氧化物排放控制技术方案研究报告》统计, 2009 年火电厂排放的 NO_x 总量已增至 860.0 万 t, 比 2003 年的 597.3 万 t 增加了 43.9%, 约占全国 NO_x 排放量的 35%~40%; 中投顾问发布的《2010~2015 年中国环保产业投资分析及前景预测报告》显示, 我国能源资源以煤炭为主, 在电源结构方面今后相当长的时间内将继续维持燃煤机组的基本格局。按照目前的排放控制水平, 到 2020 年, 我国火电排放的 NO_x 将达到 1234 万 t 以上^[6]。2011 年 10 月, 环保部公布 2011 年上半年全国主要污染物减排情况, 统计数据显示, 上半年四大主要污染物约束性指标中, 化学需氧量、二氧化硫排放量继续下降, 但新增指标氨氮排放量仅下降 0.73%, 氮氧化物排放量反而上升 6.17%, 与“十二五”计划的 2011 年减排 1.5% 的目标相差较大, 在 31 个省市区中, 北京市是唯一的 NO_x 排放量下降的省市区, 下降幅度为 3.18%。环境保护部公布的《2011 中国环境状况公报》表明, 2011 年我国没有完成年初预定的 NO_x 排放量要下降 1.5% 的目标, 2011 年全国 NO_x 排放量 2404.3 万 t, 与 2010 年相比上升了 5.74%, 排放量不降反升, 这给今后四年完成十二五减排目标带来了巨大的压力, NO_x 减排任务任重而道远。

第二节 氮氧化物排放控制标准

1. 大气环境标准

我国环境标准主要包括环境质量和污染物排放标准。环境质量标准是评价环境是否受到污染和制定污染物排放标准的依据; 污染物排放标准是各种环境污染物排放活动应遵循的行为规范。环境保护部环境标准研究所所长武雪芳认为, 我国环境基准体系尚未完善。这是因为我国在环境基准方面的研究起步较晚, 且没有形成统一的研究方法和数据库, 这使得我国环境质量标准的制定在很大程度上还依赖其他国家和地区已有的研究成果, 不能充分地反映我国特有环境生态特征, 因此现有环境质量标准的科学性有待进一步提高, 以环境质量达标为核心的国家环境管理体系尚需进一步完善^[7]。

对于空气质量标准来说, 主要依据污染物对人体的健康效应和生态效应等来进行综合研究分析, 而 NO_x 控制是空气质量管理的核心问题。我国目前的《环境空气质量标准》中 NO₂ 二级标准 (2011 年第三次修订) 的浓度限值较 2000 年第二次修订的大幅度降低, 标准更为严格, 在国际上处于中等偏上的水平。但是, 空气质量标准体系及指标体系仍需进一步补充和完善。

2. 我国 NO₂ 环境质量标准

我国 NO₂ 空气环境质量标准有短期 (1h 和 24h) 标准和长期 (年平均) 标准。因为短期暴露下, NO₂ 对人和动物产生影响的阈限值比对植物的影响阈值小, 因此空气环境质量短期标准以 NO₂ 对人和动物的阈限值为依据, 基于敏感人群最低的 NO₂ 短期影响阈值为 0.19mg/m³, 健康人体的影响阈值为 0.56 mg/m³, 动物的影响阈值为 0.38mg/m³, 再增加一定的安全系数而制定的; 长期暴露下 NO₂ 对动物影响的阈限值略低于植物的阈值, 空气环境质量长期标准以动物试验的长期暴露阈限值 0.1mg/m³ 而定。我国环境空气质量标准于 1982 年首次颁布, 1996 年第一次修订, 2000 年第二次修订, 2011 年底进行了第三次修订, 其中 NO₂ 二级标准值对比见表 1-1。

表 1-1 我国 NO₂ 环境空气质量标准几次修订比较

污染物	取值时间	1996 第一次修订	2000 第二次修订	2011 第三次修订 (2016 年 1 月 1 日起实施)
NO ₂ 二级标准 (mg/m ³)	年平均	0.04	0.08	0.04
	24h 平均	0.08	0.12	0.08
	1h 平均	0.12	0.24	0.2

3. NO_x 污染指数

1998 年起, 对我国 47 个重点城市, 采用空气污染指数 (API) 开展空气质量周报工作, 空气污染指数的分级标准是根据我国环境空气质量标准和对人体健康危害程度而划定的。API50 对应国家一级日均值标准, API100 对应国家二级日均值标准, API200 对应国家三级日均值标准, API 大于 300 是对人体健康有严重危害的污染水平。开展空气质量周报工作一年来, API 指标基本上可较为客观地反映我国城市空气污染状况, 并与公众的主观感受基本一致。由于我国 NO_x 标准限值偏严, 对应于 API100 和 200 时的浓度限值也相对偏低, 在 47 个重点城市的周报中, 报出了以 NO_x 为首要污染物, 而且在北京、广州和上海三市出现 NO_x 的 API 超过 200。客观地说, 出现 NO_x 空气污染指数偏高的因素除了我国 NO_x 标准偏严外, 主要还是汽车保有量的猛增、汽车尾气 NO_x 排放加剧, 导致城市中心区域 (交通干线尤其是路口附近) NO_x 浓度增高所致。

对于 NO_x 的监测来说, 由于近年来随着城市规模的迅速扩大、城市布局的改变等, 逐步暴露出空气质量监测点位覆盖范围和代表性与城市规模不相适应, 个别点位不具备运行条件等问题。与各城市监测点位优化时相比, 建成区平均扩展 50.3%, 约一半城市的建成区扩大在 30% 以上, 有一些城市建成区的范围扩大一倍以上, 个别监测点位由于城区的道路建设, 存在与交通线 (尤其是交通流量过大的交通干线) 距离偏近的问题。

因此, 目前空气质量周报中 NO_x 污染指数较高, 一方面与质量标准较严有关; 另一方面也有近期城市汽车保有量的急剧增加和监测点位在功能上和空间分布上的代表性与城市规模和环境管理工作不相适应的原因。

4. 排放标准

污染物排放标准规定了各个污染源的排放量或排放浓度限值, 目的在于根据经济发展和技术能力情况, 控制一个地区的某种污染物排放总量, 以达到预定的环境质量目标, 污染源达标排放是确保空气质量达标的基本前提。

我国在《火电厂大气污染物排放标准》中规定了第Ⅲ时段火电厂容量在 1000t/h 煤粉锅炉 NO_x 排放浓度的限值, 在《大气污染物综合排放标准》中规定了硝酸、氮肥、火药在生产和使用中的 NO_x 排放速率限值, 并在机动车污染物排放标准中对 NO_x 排放作了规定, 但在大部分固定污染源排放标准中, 如锅炉大气污染物排放标准、工业炉窑大气污染物排放标准、炼焦炉大气污染物排放标准等都未规定 NO_x 排放限值, 由于没有相应的排放标准, 也延缓了有关控制技术的开发使用, 更不能从根本上控制其排放量, 造成排放总量逐年增加, 空气质量恶化。因此, 我国应在 NO_x 的排放、转换、传输和沉降等方面研究的基础上, 结合现阶段社会经济发展情况和国内外的技术开发使用情况, 根据各类污染源的排放特性, 开

展制定固定源 NO_x 排放标准及 NO_x 排放总量控制的研究, 进而制定、完善 NO_x 排放标准, 并实施 NO_x 排放总量控制。

2010年9月, 环境保护部明确提出将 NO_x 列入“十二五”总量控制约束性指标, 到2015年底氮氧化物排放量在2010年的基础上减少10%, 脱硝是企业特别是火电企业“十二五”期间必须完成好的节能减排工作。2012年1月1日颁布实施的《火电厂大气污染物排放标准》, 比欧盟相关规定要求更高, 其中规定从2012年1月1日开始, 要求所有新建火电机组 NO_x 排放量达到 100mg/m³。对于重点地区现有火电机组从2014年1月1日开始 NO_x 排放量要求达到 100mg/m³, 而非重点地区2003年以前投产的机组则要求达到 200mg/m³。新标准脱硝目标实现计划提前了一年, 排放标准提高了整整一倍。NO_x 的控制已成为国家经济可持续发展和环境保护的紧迫客观要求^[8, 9]。

5. 国外标准

(1) 美国。

美国是世界上较早提出对火力发电厂烟气进行 NO_x 控制的国家之一。美国火力发电厂 NO_x 排放标准体系中分为两种: 第一种由美国联邦环保局制定的适用于标准颁布后开始建造或改建污染源的《新固定源国家排放标准》(NSPS), 相当于我国的国家标准; 第二种是各州按照美国联邦环保局的有关规定, 自行制定对现有污染源管理的排放标准, 相当于我国的地方标准。欧盟的情况也大体类似, 除了欧盟标准以外, 欧盟各国还都制订了自己的国家标准^[10]。

美国和欧盟还采取了“分区、分时”的控制措施。比如, 希腊有关火力发电厂的排放标准就与法国等国家有所不同。美国规定1997年7月9日以后建设的机组容量大于73MW的发电厂、欧盟规定2002年11月27日以后获得许可建设的大于50MW的火力发电厂都要安装烟气脱硝装置。

对于之前有专家提出的根据煤质划分 NO_x 排放标准的建议, 美国在2005年最新修订的《新固定源国家排放标准》中, 规定了新建火电厂基于电力输出的排放率, 而不是基于热输入的排放率, 并且标准限值不再考虑燃料的种类与性质。

美国现行的氮氧化物排放标准限值见表1-2^[11]。

表 1-2 美国现行的氮氧化物排放标准限值

锅炉类型	标准限值	执行时间
>73MW 以上的机组	新建机组 0.73 [g/(kW·h)]	1997.07.09
	改建机组 185 (mg/Nm ³)	2005.02.28
	新建机组 0.45 [g/(kW·h)]	2005.02.28 以后
	改建机组 135 (mg/m ³)	
	改造机组 185 (mg/m ³)	

(2) 欧盟。

1988年欧洲共同体发布了适用于12个国家的热功率大于50MW燃烧装置大气污染物排放限值, 即88/609/EEC导则, 并要求欧盟各国在1990年底前对建造的新污染源的污染物排放控制按此导则执行, 同时还要求欧盟各国的现有电厂, 以1980年的排放量为基准到

1993年排放总量削减10%，1998年前削减30%，但允许有些国家（如希腊等）增加排放量，而对有些国家则要求削减40%，如联邦德国等。之后经过多次修改，于2001年发布了新的导则对新建和现有火电厂的氮氧化物限值提出了更为严格的要求。欧盟新建和现有企业的NO_x排放限值（以NO₂计）的具体限值见表1-3。

表 1-3 欧盟氮氧化物排放限值

燃料类型	排放限值（固态燃料含量为6%，液态和气态燃料含氧量为3%）（mg/Nm ³ ）
固体	
50~500MW	600
>500MW	500
从2016年1月1日	
50~500MW	600
>500MW	200
液体	
50~500MW	450
>500MW	400
气体	
50~500MW	300
>500MW	200

6. 发达国家氮氧化物控制排放策略对我国的启示

我国目前对NO_x排放采取的行政命令控制型手段，如《大气污染防治法》、《火电厂大气污染物的排放标准》（GB 13223—2011）等，只规定了要对NO_x的排放采取控制措施及对第3时段机组预留脱硝空间等。采取的经济手段主要是对NO_x排放实施排污收费，目前的收费标准是0.6元/污染当量，远低于治理成本^[1]。发达国家较早采取了一系列政策和措施防治氮氧化物污染，他们的一些经验对我国“十二五”期间NO_x污染综合管理和控制有一定借鉴意义。由于NO_x的控制涉及多种二次污染物，因而既要考虑其本身的危害，又要考虑其二次污染物的危害。针对这一特点，欧美等发达国家采取了系统的防控措施，并取得了显著成效。

(1) 实施多指标综合管理措施。

美国和欧盟的NO_x控制政策目标均是减少NO_x及其二次污染物的环境损害。因此，在控制NO_x污染时，不仅要求各类排放源达到相应的排放标准，还要求根据二次污染物的削减目标来制定区域NO_x的排放总量。欧盟的酸雨政策从一开始便将酸沉降、富营养化和近地面臭氧问题纳入同一控制体系，采取一揽子控制政策。多指标的污染控制政策可以有效避免多个单指标控制政策之间的冲突，并且更易于执行。美国NO_x控制主要是以二次污染物臭氧和酸雨为最终控制目标，一方面通过州际合作解决近地面臭氧非达标区的二次污染问题；另一方面通过酸雨计划解决氮沉降问题。美国2005年颁布的《州际清洁大气法案》也考虑了多指标的大气污染控制政策，将臭氧和细颗粒物的污染控制纳入统一政策体系中。就我国目前NO_x的污染状况而言，应该尽早形成覆盖二氧化氮、臭氧、细颗粒物、酸沉降等多项控制指标的综合指标体系，实施NO_x的多目标管理，从一次污染物到二次污染物进行全生命周期控制。